

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 02-051522

(43) Date of publication of application : 21.02.1990

(51) Int.Cl.
No translation
C08G 59/62
C08G 59/32
C09K 3/10
H01L 23/29
H01L 23/31

(21) Application number : 63-199881 (71) Applicant : HITACHI LTD
(22) Date of filing : 12.08.1988 (72) Inventor : NISHIKAWA AKIO

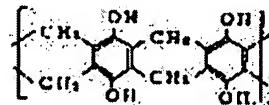
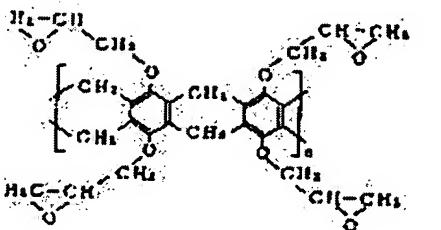
(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND USE THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compsn. having excellent heat resistance, humidity resistance and mechanical strength and being useful for a molding material for sealing semiconductors by using a polyfunctional epoxy compd. and a bismethylenehydroquinone polymer.

CONSTITUTION: Pref. a polyfunctional epoxy compd. of formula I (wherein n is 1-20), a

bismethylenehydroquinone polymer of formula II and furthermore, if necessary, another epoxy compd., a curing agent, an N,N'-substd. bismaleimide compd. for improving heat resistance, a catalyst, etc., are blended together.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

Ex.

50% sph alumina
30% silica

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

DERWENT-ACC-NO: 1990-102235

DERWENT-WEEK: 199014

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsns. for sealing semiconductors - comprising improved mechanical strength

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0199881 (August 12, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN IPC
JP 02051522 A	February 21, 1990	N/A	011	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 02051522A	N/A	1988JP0199881	August 12, 1988

INT-CL (IPC): C08G059/62, C09K003/10 , H01L023/29

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02051522A

BASIC-ABSTRACT:

Compsns. comprise (a) polyfunctional epoxy cpds. and (b) cpds. of formula (I), where n is 1-20.

The compsn. opt. contains other epoxy cpds., curing agents, catalysts inorganic fillers, pigments, flame retardants, solvents, other polymers and other additives.

USE/ADVANTAGE - Compsns. has improved mechanical strength, heat resistance and optical properties. The compsn. is used for moulding laminating materials, materials varnishes, prepgs, adhesive, optical materials or semiconductor sealing materials.

In an example, 100 pts.wt orthocresol novolak epoxy resin, 85 pts. wt of cpds. (I) (n is 1.5), 2.0 pts.wt triphenylphosphine, 2.0 pts.wt. epoxy silane (as coupling agents) 0.8 pt.wt titanate cpd., 1.0 pt. wt. Castearate, 1.0 pt. wt. wax, 5 pts.wt. of red P coated with imide cpds., 50 wt.%spherical alumina with average particle size of 1 micro m, 30 wt.% fused silica powder and 2.0 pts.wt. C black, are mixed and kneaded with a roller at 7585 deg.C for 8 mins. After cooling the mixt., moulding resin powder is obtd.

TITLE-TERMS: POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION SEAL SEMICONDUCTOR COMPRISE IMPROVE MECHANICAL STRENGTH

DERWENT-CLASS: A21 A82 A85 G02 L03 U11

CPI-CODES: A05-A01B1; A05-C02; A08-D; G02-A02G; G03-B02E2; L03-J; L04-C20A;

EPI-CODES: U11-A07;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1408U; 1544U ; 1563U ; 1694U ; 1734U ; 5085U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0011 0020 0035 0037 0205 0218 0224 0060 0069 0072 0226 1277 1282
3184 1359 1367 1517 2002 2020 2152 2208 2210 2211 2218 2221 2222 2285 2299 2302
2307 2315 2318 2321 2332 2333 2506 2545 2587 2600 2629 3252 2679 2682 2718 2738
2792 3279

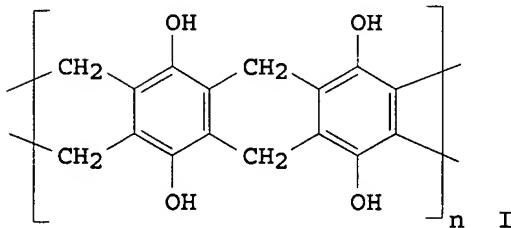
AN 1990:479762 CAPLUS
 DN 113:79762
 ED Entered STN: 01 Sep 1990
 TI Formaldehyde-hydroquinone copolymers in epoxy resin compositions for
 potting of semiconductor devices
 IN Nishikawa, Akio
 PA Hitachi, Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 11 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-62
 ICS C08G059-32; C09K003-10; H01L023-29; H01L023-31
 CC 37-3 (Plastics Manufacture and Processing)
 Section cross-reference(s): 38
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 02051522	A2	19900221	JP 1988-199881	19880812 <-
PRAI JP 1988-199881		19880812		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 02051522	ICM C08G059-62 ICS C08G059-32; C09K003-10; H01L023-29; H01L023-31 IPCI C08G0059-62 [ICM,5]; C08G0059-32 [ICS,5]; C08G0059-00 [ICS,5,C*]; C09K0003-10 [ICS,5]; H01L0023-29 [ICS,5]; H01L0023-31 [ICS,5]; H01L0023-28 [ICS,5,C*]	

GI



AB The title copolymers I ($n = 1-20$) or their glycidyl ethers are used in
 potting compns. which have good heat and moisture resistance after curing.
 A cured composition containing 100 parts EOCN-102S (o-cresol novolac epoxy
 resin)
 and 85 parts I ($n = 1-5$) had water absorption 0.99% and dielec. constant
 2.7, vs. 2.1 and 3.7, resp., with HP 607N instead of I ($n = 1-5$).
 ST hydroquinone phenoplast epoxy potting; hardener hydroquinone phenoplast
 epoxy; heat resistance epoxy potting; water resistance epoxy potting;
 crosslinking epoxy phenoplast
 IT Crosslinking agents
 (formaldehyde-hydroquinone copolymers, for epoxy resins in potting
 compns.)
 IT Phenolic resins, preparation
 RL: PREP (Preparation)
 (epoxy, potting compns. containing formaldehyde-hydroquinone copolymers
 and)
 IT Potting compositions
 (heat-resistant, epoxy resins, containing formaldehyde-hydroquinone
 copolymers)
 IT Epoxy resins, preparation
 RL: PREP (Preparation)
 (phenolic, potting compns. containing formaldehyde-hydroquinone copolymers)

and)

IT 24979-70-2, Poly(p-hydroxystyrene) 69563-88-8, 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenylhexafluoropropane

RL: USES (Uses)
(hardeners, for epoxy resins in potting compns.)

IT 26353-95-7D, Formaldehyde-hydroquinone copolymer, glycidyl ethers

RL: USES (Uses)
(potting compns. containing epoxy resins and)

IT 128556-38-7 128556-39-8 128556-40-1 128629-39-0

RL: USES (Uses)
(potting compns., heat- and moisture-resistant)

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-51522

⑬ Int. Cl. 5
 C 08 G 59/62
 59/32
 C 09 K 3/10
 H 01 L 23/29
 23/31

識別記号 N J R
 NH Q L
 8416-4 J
 8416-4 J
 7215-4 H

⑭ 公開 平成2年(1990)2月21日

6412-5F H 01 L 23/30 R
 審査請求 未請求 請求項の数 5 (全11頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂組成物、及び、その用途

⑯ 特願 昭63-199881
 ⑰ 出願 昭63(1988)8月12日

⑱ 発明者 西川 昭夫 桃城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑳ 代理人 弁理士 小川 勝男 外2名

明細書

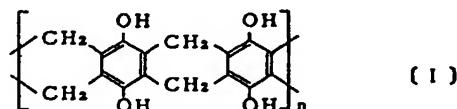
1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物、及び、その用途

2. 特許請求の範囲

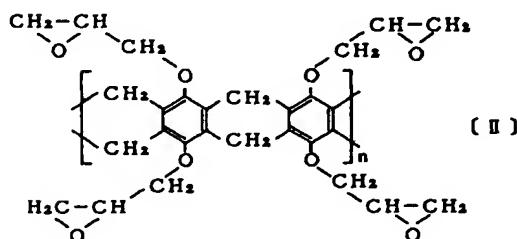
1. 多官能エポキシ化合物と、

式 [I]



[式中、nは1～20である。]で表わされるビスメチレンハイドロキノン重合体を、含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

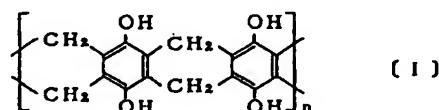
2. 多官能エポキシ化合物が、次式 [II]



[式中、nは前記と同じである。]で表わされる化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエポキシ樹脂組成物。

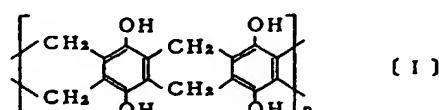
3. 多官能エポキシ化合物と、

式 [I]



[式中、nは前記と同じである。]で表わされるビスメチレンハイドロキノン重合体、及び、N-置換不飽和イミド基を持つ化合物を含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

4. 多官能エポキシ化合物、および/または、N-置換不飽和イミド基を持つ化合物と、式 [I]

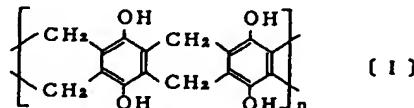


[式中、nは前記と同じである。]で表わされるビスメチレンハイドロキノン重合体とを含む

エポキシ樹脂組成物で、半導体素子の少なくとも一部が、被覆および／または封止成形されたことを特徴とする半導体装置。

5. 多官能エポキシ化合物、

式 (I)



(式中、nは前記と同じである。)で表わされるビスマチレンハイドロキノン重合体、及び、N,N'-置換ビスマレイミド系化合物を含むエポキシ樹脂組成物よりなる積層用材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐熱性、耐湿性、機械的強度にすぐれた半導体封止用成形材料に適したエポキシ樹脂組成物、及び、この組成物で封止成形した半導体装置に関する。

〔従来の技術〕

樹脂封止型半導体装置 (DIL-P型LSI)

自動車分野、コンピュータ分野、宇宙航空分野など、より過酷な条件での使用が義務付けられる分野へ、用途の拡大を図るには、更にすぐれた、新しい樹脂組成物システムの開発が必要となつて いる。

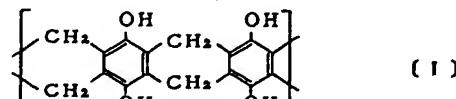
本発明の目的は、上記に対処できる、耐熱性、耐湿性、機械強度などにすぐれた、高信頼性の DIL-P型LSIを実現しうる組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明のこの目的を達成するには、以下に示す、ビスマチレンハイドロキノン重合体を、エポキシ化合物の硬化剤とすることが、有効であることを見出し、本発明の完成するに至つた。その要旨は以下の通りである。

(1) 多官能エポキシ化合物と、

式 (I)



は、その耐熱性、耐湿性などの飛躍的な向上に伴い、適用範囲が広い分野に及んでいる。この一つの理由は、封止用樹脂の高信頼度に負うところが大である。従来、エポキシ～ノボラツク型フェノール硬化系組成物が、封止用組成物の主流となってきた。しかし、この組成物では、耐熱的な限界があり、DIL-P型LSIの一層の分野開拓を図る上での障害となつて いる。

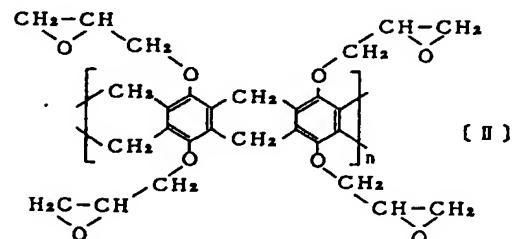
〔発明が解決しようとする課題〕

上記の従来技術は、エポキシ～ノボラツク型フェノール硬化系をベースとして、カツプリング剤添加による接着性改善、高純度フライ化による腐食抑制、フライー高充填化による低熱膨張率化の達成などが指向されてきた。(特公昭62-20208号、特開昭59-157110号公報)

これは、樹脂組成物のベースは、守りつつ、主要特性のバランスを図っていくことが目的とされており、その用途が民生用であることとの絡みから充分に対処できる手段となつて いた。しかし、前述のように、DIL-P型LSIの通信分野、

(式中、nは1～20である。)で表わされるビスマチレンハイドロキノン重合体を含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

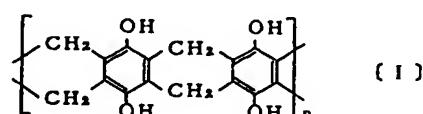
(2) 多官能エポキシ化合物が、次式 (II)



(式中、nは前記と同じである。)で表わされる化合物である(I)に記載のエポキシ樹脂組成物。

(3) 多官能エポキシ化合物と、

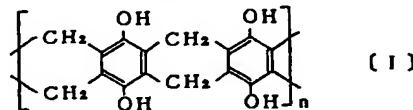
式 (I)



(式中、nは前記と同じである。)で表わされ

るビスマチレンハイドロキノン重合体、及び、N-置換不飽和イミド基を持つ化合物とを含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

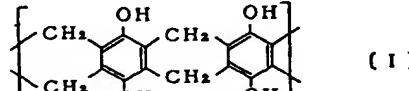
(4) 多官能エポキシ化合物、および／または、N-置換不飽和イミド基を持つ化合物と、式〔I〕



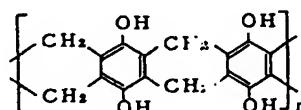
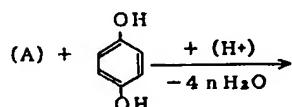
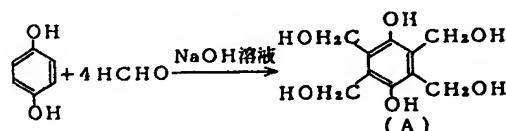
〔式中、nは前記と同じである。〕で表わされるビスマチレンハイドロキノン重合体とを含むエポキシ樹脂組成物で、半導体素子の少なくとも一部が、被覆および／または封止成形されることを特徴とする半導体装置。

(5) 多官能エポキシ化合物と、

式〔I〕



〔式中、nは前記と同じである。〕で表わされる多官能エポキシ化合物を、適宜用いることにある。式〔I〕で表わされるビスマチレンハイドロキノン重合体とは、Polymer, 28, No 13, P 2346 (1987) に記載の方法などにより得られる。すなわち、反応過程を例示すると以下の通りである。



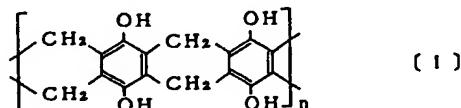
式〔I〕反応②

また、式〔II〕で表わされる多官能エポキシ化合物は、

〔式中、nは前記と同じである。〕で表わされるビスマチレンハイドロキノン重合体、及びN,N'-置換ビスマレイミド系化合物を含むエポキシ樹脂組成物よりなる積層用材料。

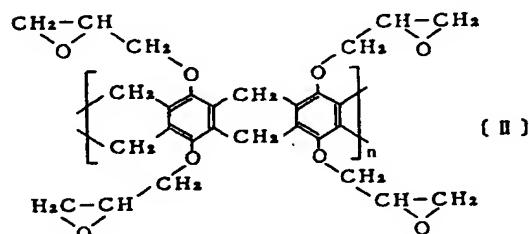
〔作用〕

本発明に於ける、耐熱性、耐湿性、機械的強度の向上効果を得る上での大きな要素は、式〔I〕



〔式中、nは1～20である。〕で表わされるビスマチレンハイドロキノン重合体を含むエポキシ樹脂組成物と多官能エポキシ化合物が、次式

式〔II〕



式〔II〕の多官能エポキシ化合物

の方法により得られる。なお、エピクロルヒドリンの添加割合を調整することにより、フェノール性OH基の一部のみをエポキシ化した重合体をも、使用することも、本発明の効果を高める上で有効である。

本発明の樹脂組成物には、従来公知のエポキシ化合物を併用することができる。このような化合物は、例えば、ビスマチレンハイドロキノン重合体、ジグリシジルエーテル、ブタジエンジエポキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4,4-ジ（1,2-エポキシエチル）ジフェニルエーテル、4,4-（1,2-エポキシエチル）ビフェニル、2,2-ビス（3,4-エポキシシクロヘキシル）ブロバン、レゾルシンのジグリシジルエーテル、メ

チルフロログルシンのジグリシジルエーテル、ビス（2，3-エポキシシクロベンチル）エーテル、2-(3,4-エポキシ)シクロヘキサン-5,5-スピロ(3,4-エポキシ)-シクロヘキサン-m-ジオキサン、ビス-(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシリ)アジペート、N,N-m-フェニレンビス(4,5-エポキシ-1,2-シクロヘキサンジカルボキシイミドなどの二官能エポキシ化合物、パラアミノフェノールのトリグリシジルエーテル、ポリアリルグリシジルエーテル、1,3,5-トリ(1,2-エポキシエチル)ベンゼン、2,2,4-テトラグリシドキシベンゾフェノン、テトラグリシドキシテトラフェニルエタン、フェノールホルムアルデヒドノボラツクのポリグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテルなどの三官能以上のエポキシ化合物などが挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物には従来公知の硬化剤を併用することもできる。それらは、垣内弘

著：エポキシ樹脂（昭和45年9月発行）109～149ページ、Lee,Neville著：Epoxy Resins (Mc Graw-Hill Book Company Inc : New York, 1957年発行) 63～141ページ、P.E.Brunis著：Epoxy Resins Technology (Interscience Publishers, New York, 1968年発行) 45～111ページなどに記載の化合物であり、例えば、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、第二および第三アミンを含むアミン類、カルボン酸類、カルボン酸無水物類、脂肪族および芳香族ポリアミドオリゴマ、および、ポリマ類、三弗化硼素ーアミンコンプレックス類、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ウレア樹脂、ウレタン樹脂などの合成樹脂初期結合物類、その他、ジアンジアミド、カルボン酸ヒドラジド、ポリアミノマレイミド類、ポリ-p-ビニルフェノール類などがある。

これら硬化剤は、用途、目的に応じて一種以上を使用することが出来る。

本発明の樹脂組成物には、エポキシ化合物と含
フ素ノボラツク型フェノール樹脂の硬化反応を促

進する触媒を使用することが出来る。

このような触媒は、例えば、トリエタノールアミン、テトラメチルブタンジアミン、テトラメチルベタンジアミン、テトラメチルヘキサンジアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアニリンなどの三級アミン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノベタノールなどのオキシアルキルアミンやトリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリンなどのアミン類がある。

また、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリメチルドデシルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ベンジルメチルパルミチルアンモニウムクロライド、アリルドデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムプロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルテトラデ

シルアンモニウムアセテートなどの第四級アンモニウム塩がある。

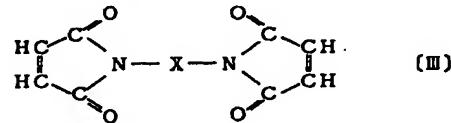
また、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-メチル-4-エチルイミダゾール、1-ブチルイミダゾール、1-プロピル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エニルイミダゾール、1-アジン-2-メチルイミダゾール、1-アジン-2-ウンデシルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリフェニルホスファントラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアミンテトラフェニルボレート、N-メチルモルホリンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、2-エチル-1,4-ジメチルイミダゾールテトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボレートなどがある。

また、1, 5-ジアザビシクロ(4, 2, 0)オクテン-5, 1, 8-ジアザビシクロ(7, 2, 0)ウジデセン-8, 1, 4-ジアザビシクロ(3, 3, 0)オクテン-4, 3-メチル-1, 4-ジアザビシクロ(3, 3, 0)オクテン-4, 3, 6, 7, 7-テトラメチル-1, 4-ジアザジシクロ(3, 3, 0)オクテン-4, 1, 5-ジアザビシクロ(3, 4, 0)ノネン-5, 1, 8-ジアザビシクロ(7, 3, 0)ドデセン-8, 1, 7-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-6, 1, 5-ジアザビシクロ(4, 4, 0)デセン-5, 1, 8-ジアザビシクロ(7, 4, 0)トリデセン-8, 1, 8-ジアザビシクロ(5, 3, 0)デセン-7, 9-メチル-1, 8-ジアザビシクロ(5, 3, 0)デセン-7, 1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 6-ジアザビシクロ(5, 5, 0)ドデセン-6, 1, 7-ジアザビシクロ(6, 5, 0)トリデセン-7, 1, 8-ジアザビシクロ(7, 5, 0)テトラデセン-8, 1, 10-

-フエニレンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフエニルエーテルビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフエニルメタンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-メタキシレンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフエニルシクロヘキサンビスマレイミド、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]プロパン、2, 2-ビス[3-クロロ-4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]プロパン、2, 2-ビス[3-ブロモ-4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]プロパン、2, 2-ビス[3-エチル-4-(マレイミドフエノキシ)フエニル]プロパン、2, 2-ビス[3-ブロビル-4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]プロパン、2, 2-ビス[3-イソブロビル-4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]プロパン、2, 2-ビス[3-ブチル-4-(4-マ

ジアザビシクロ(7, 3, 0)ドデセン-9, 1, 10-ジアザビシクロ(7, 4, 0)トリデセン-9, 1, 14-ジアザビシクロ(11, 3, 0)ヘキサデセン-13, 1, 14-ジアザビシクロ(11, 4, 0)ヘプタデセン-13などのジアザビシクローアルケン類なども有用である。この化合物は、目的と用途に応じて一種類以上を併用することもできる。

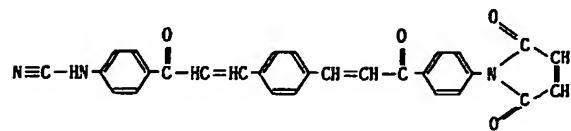
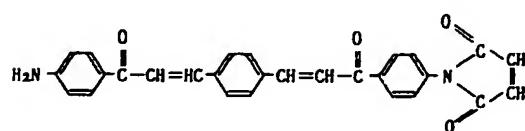
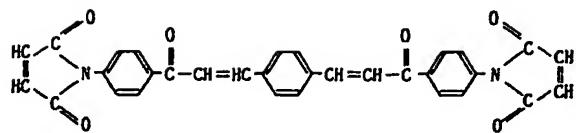
また、本発明の樹脂組成物には、更に耐熱性の向上のため、一般式(III)



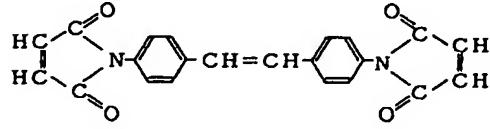
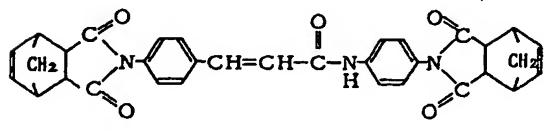
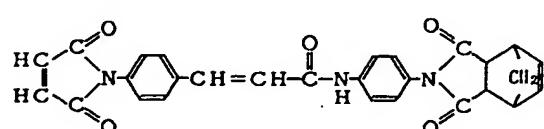
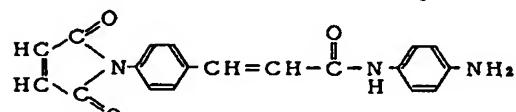
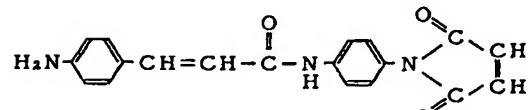
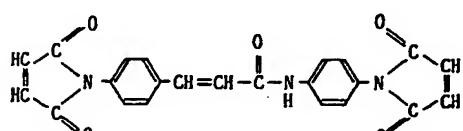
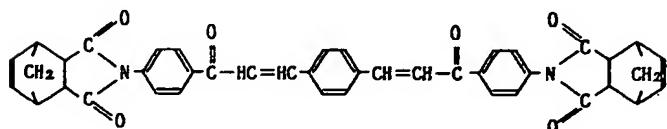
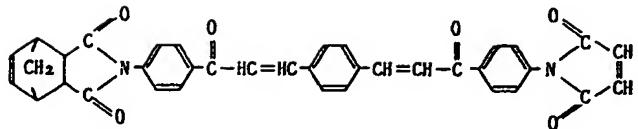
[式中、Xはアルキレン基、アリレン基または、それらの置換された二価の有機基を示す]で表わされるN, N'-置換ビスマレイミド系化合物を添加配合することもできる。このような化合物は例えば、N, N'-エチレンビスマレイミド、N, N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N, N'-ドデカメチレンビスマレイミド、N, N'-m

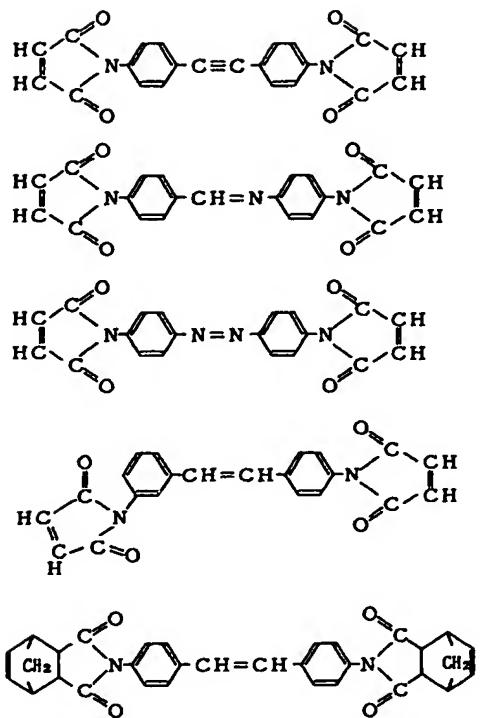
レイミドフエノキシ)フエニル]プロパン、2, 2-ビス[3-sec-ブチル-4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メトキシ-4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]プロパン、1, 1-ビス[4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]エタン、1, 1-ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]エタン、1, 1-ビス[3-クロロ-4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]エタン、1, 1-ビス[3-ブロモ-4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]エタン、ビス[4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]メタン、ビス[3-ブロモ-4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]メタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフエノキシ)フエニル]プロパン、1, 1, 1, 3, 3,

3-ヘキサクロロ-2, 2-ビス [4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] プロパン、3, 3-ビス [4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] ベンタン、1, 1-ビス [4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] プロパン、1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス [3, 5-ジプロモ-4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] プロパン、1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス [3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ) フエニル] プロパン、あるいは。



4, 4'-ビスマレイミドシンナムアニリド





などがある。

本発明の樹脂組成物には、短時間の加熱により、

その硬化を完了させるため、重合開始剤を添加することが望ましい。このような重合開始剤は、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、カブリリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサンパーオキシド、ビス(1-ヒドロキシクロヘキシルパーオキシド)、ヒドロキシヘプチルパーオキシド、第三級ブチルハイドロパーオキシド、p-メンタンハイドロパーオキシド、第三級ブチルパーエンゾエート、第三級ブチルパーアセテート、第三級ブチルパーオクテート、第三級ブチルジパーオキシソブチレート及びジー第三級ブチルジパーオキシタレート等の有機過酸化物が有用であり、その一種又は二種以上を用いることができる。

本発明では、上述の重合触媒に、例えば、メルカブタン類、サルファイト類、 β -ジケトン類、金属キレート類、金属石鹼等の既知の促進剤を併用することもできる。又、樹脂組成物の室温にお

ける貯蔵安定性を良好にするために、例えば、p-ベンズキノン、ナフトキノン、フェナントラキノン等のキノン類、ハイドロキノン、p-第三級ブチルカテコール、及び、2, 5-ジー第三級ブチルハイドロキノン等のフェノール類、及び、ニトロ化合物、及び、金属塩類等の既知の重合防止剤を、所望に応じて使用できる。

更に、本発明の樹脂組成物には、その用途に応じて種々の素材が配合される。すなわち、例えば、成形材料としての用途には、酸化ジルコン、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、チタニア、亜塩基、炭酸カルシウム、マグネサイト、クレー、カオリン、タルク、珪砂、ガラス、滑面石英ガラス、アスペスト、マイカ、各種ウイスカー、カーボンプラック、黒鉛、及び、二硫化モリブデン等のような無機質充填剤、高級脂肪酸、及び、ワックス類等のような離型剤、エポキシシラン、ビニルシラン、ボラン、及び、アルコキシチタネット系化合物等のようなカソプリング剤が配合される。又、必要に応じて、含ハロゲン化合物、酸化アン

チモン及び焼成化合物などの難燃性付与剤等を用いることができる。

又、各種のポリマ、例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸エステル、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、あるいは、尿素樹脂等の既知の樹脂改質剤を用いることができる。

又、ワニス等のように、溶液として使用することもできる。その際に用いられる溶剤は、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N; N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ジメチルスルホオキシド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、ヘキサメチルフオスホルアミド、ピリジン、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン及びジメチルテトラメチレンスルホン等があり、又、フェノール系溶剤群は、フェノール、クレゾール

及びキシレノール等がある。

以上のものについては、単独又は二種以上を混合して使用してもよい。

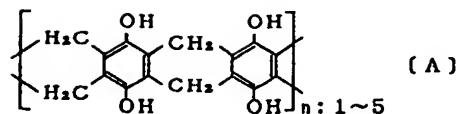
本発明のエポキシ樹脂組成物は、耐熱性、耐湿性、機械的強度にすぐれ、また、金属との接着性が良好であるため、半導体装置用の封止剤として有用であり、素子やリード線を被覆封止するのに用いられる。

本発明の組成物を半導体装置を封止するために用いる場合、方法は特に限定されず、注型、トランジスタ成形などの公知の方法が適用できる。

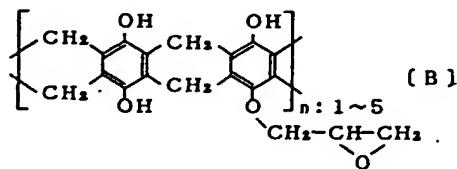
又、本発明のエポキシ樹脂組成物は耐熱性、耐湿性にすぐれているため、積層板用材料としても有用である。

<実施例1~11、比較例>

多官能エポキシ化合物として、オルトクレゾールノボラツク型エポキシ樹脂E O C N - 1 0 2 S (日本化薬社製、エポキシ当量211、軟化点66.4℃)、100重量部に対して、ビスマチレンハイドロキノン重合体として、



と、



また、ノボラツク型フェノール樹脂H P - 607 N (日立化成社製、軟化点78~82℃)、ポリ- ρ -ヒドロキシスチレンMレジン(丸善石油社製、数平均分子量4800)、N,N'-ビスマレイミド-4,4'-ジフェニルメタンを採り上げ、第1表に示した所定量を配合した。

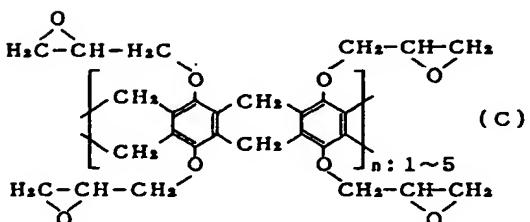
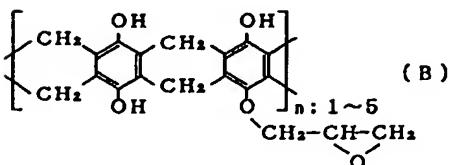
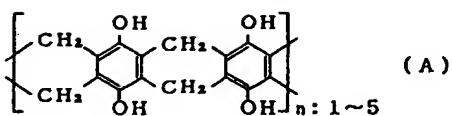
第1表

実験例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	比較例
配合組成物(重量部)	エポキシ化合物 E O C N - 1 0 2 S	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	" (A)	85	—	30	30	—	—	30	50	30	—	—	—
	" (B)	—	70	—	—	30	30	—	—	—	30	30	—
	ノボラツク型フェノールH P - 607 N	—	—	50	—	50	—	50	20	40	40	30	55
	ポリ- ρ -ヒドロキシスチレン、Mレジン	—	—	—	50	—	50	—	—	—	—	30	—
	N,N'-ビスマレイミド-4,4'-ジフェニルメタン	—	—	—	—	—	—	50	100	25	25	30	—
	2,2-ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—
	2,2-ビス-[4(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	20	—
	硬化物の吸水率(%)	0.89	0.98	1.05	1.06	1.04	1.05	1.03	1.02	0.88	0.72	0.71	2.1
	硬化物の熱応力(kg/mm ²)	0.90	0.85	0.93	0.92	0.93	0.95	0.91	0.89	0.88	0.80	0.81	1.2
特性	硬化物の耐電率	2.7	2.8	3.0	3.0	3.0	3.1	3.1	2.9	3.1	3.1	3.1	3.7
	L S I の耐温信頼性 (A 25度断続不良率%)	1000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
	P C T 放置時間(h)	2500	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	13
	3000	3	6	8	13	7	5	4	1	3	0	0	68

これらの配合物に、硬化促進剤として、トリフエニルホスフィン 2.0 重量部、カップリング剤として、エポキシシラン K B M 303 (信越化学社製) 2.0 重量部と、アシレート型チタネート系化合物 0.8 重量部、離型剤として、ステアリン酸カルシウム 1.0 重量部とヘキストワツクス E (ヘキストジャパン社製) 1.0 重量部、難燃材として、付加型イミドコート赤焼 5 重量部、充填材として、平均粒径 1 μ m の球状アルミナ 50 重量パーセント (組成物全体に対して) と、1.0 ~ 4.4 μ m の溶融石英ガラス粉 30 重量パーセント、着色剤として、カーボンブラック (キヤボット社製) 2.0 重量部を、それぞれ別個に添加した。

次いで、この配合物は、75 ~ 85 ℃の8インチ径二本ロールで八分間加熱混練した後、冷却し、粗粉碎して、半導体封止用成形材料組成物を得た。
<実施例 12 ~ 19>

ビスマチレンハイドロキノン重合体として、次の



の三種類を採り上げた。これらに更に、ビスフェノール A 型エポキシ D E R 332 (ダウ・ケミカル社製)、オルトジアリルビスフェノール F、2,2-ビス [4-(4-マレイミドフェノキシ) フ

エニル] ヘキサフルオロブロバン (略して、DAPP-FMI)、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)を、それぞれ別個に第2表に示した所定量 (重量部) を配合して、八種類の配合物を作った。

第 2 表

組成及び特性	実施例							
	12	13	14	15	16	17	18	19
(A)	100	—	—	25	—	100	—	—
(B)	—	100	—	—	25	—	100	—
(C)	—	—	100	—	—	—	—	25
エポキシ化合物 DER 332	50	50	50	50	50	—	—	—
オルトジアリルビスフェノールF	50	50	50	50	50	50	100	50
2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン	50	50	50	50	50	50	100	100
トリアリルイソシアヌレート	—	—	—	—	—	50	—	25
ジシアングニアミド	5	5	5	5	5	5	5	5
ベンゾグアナミン	3	3	3	3	3	3	3	3
ジクミルバーオキサイド	3	3	3	3	3	3	3	3
カツプリング剤 K B M 4 0 3	2	2	2	2	2	2	2	2
鋼箔引き剥し強度 (kg/cm)	1.8	1.9	2.0	1.8	1.9	1.7	1.9	1.8
半田耐熱性 at 260°C(秒)	フクレなし	岡左						
グラス転移温度 (°C)	193	195	198	205	212	228	230	231
消炎性	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
誘電率	3.3	3.3	3.4	3.2	3.3	3.4	3.3	3.3

これらの配合物には、それぞれ硬化促進剤として、ジシアングニアミド、ベンゾグアナミン、及び、ジクミルバーオキサイド(D C P O)を、また、カツプリング剤としてエポキシシランK B M 4 0 3(信越化学社製)を所定量添加した。

次いで、これらの配合組成物は、N-メチル-2-ピロリドン(N M P)とメチルエチルケトン(M E K)の等量混合液に溶解して、45~48重量%の固形分を含むワニスとした。

このワニス溶液を用いて、ガラス布(日東紡社製W E - 1 1 6 P, B Y - 5 4)に、樹脂含浸塗布し、160°C, 15分間乾燥させ、樹脂含有量45~48重量%の塗工布を作成した。

次いで、塗工布八枚を用い、その上下に35μm厚のT A I処理鋼箔(古河電工-C F C社製)を重ね、170~185°C, 40 kg·f/cm²の条件下で80分積層接着し、厚さ約1.6mmの両面鋼張り積層板を作成した。

この鋼張り積層板を、更に、200°C, 四時間後硬化を行なつた。得られた鋼張り積層板八種類

の諸特性を第2表に示した。

なお、各特性の測定方法は次の通りである。

(a) 鋼箔引き剥し強度

鋼張り積層板より25mm×100mmの大きさに試験片を切り取つた後、中央部に巾10mmに鋼箔を残し、他の鋼箔はエッティング除去した。次に、中央部の鋼箔を垂直方向に5mm/minの速度で引き剥し、その強度を測定した。

(b) 半田耐熱性

鋼張り積層板より25mm角に切り取つたものを試験片とした。この試験片を300°Cに加熱した半田浴に浮かべ、ふくれなどの異常の発生する時間を測定した。

(c) 消炎性

UL-94垂直法に従つて測定した。鋼張り積層板から幅12mm、長さ125mmに切り取り、鋼箔をエッティングしたものを作成した。試験片は各々10個ずつを測定し、平均消炎時間で表わした。

なお、平均消炎時間5秒以内、最長消炎時間

10秒以内がUL-94, V-0、平均消炎時間
25秒以内、最長消炎時間30秒以内がUL-
94, V-1である。

〔発明の効果〕

本発明の樹脂組成物は、耐熱性、耐湿性、機械的強度にすぐれ、樹脂封止型半導体装置の封止用組成物、あるいは、積層板などに適用することができる。

代理人 弁理士 小川勝男

